

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-275987

(43)Date of publication of application : 12.10.1999

(51)Int.Cl.

A01G 13/02
A01G 13/00
C08G 63/08
C08G 63/16
C08J 5/00
C08L 67/04
C08L 93/00
E02D 17/20

(21)Application number : 10-103394

(71)Applicant : JAPAN ATOM ENERGY RES INST
DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 31.03.1998

(72)Inventor : YOSHII FUMIO
MAKUUCHI KEIZO
MITOMO HIROSHI
DALMAWAN DALWISS
MURAKAMI TEI

(54) BIODEGRADABLE NET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a biodegradable net having a good balance on the points of shapability, physical properties when used, biodegradability after scrapped, etc., by subjecting a specific component to a radiation irradiation treatment.

SOLUTION: This biodegradable net is obtained by shaping (a) a lactone resin such as ϵ -caprolactone alone, (c) a lactone-containing resin comprising (a) the lactone resin and (b) one or more other biodegradable resins such as an aliphatic polyester or (e) a lactone-containing resin composition comprising (c) the lactone-containing resin and (d) one or more resin additives such as a plasticizer (for example, a phthalic ester) and a heat stabilizer (for example, lactic acid). Therein, the lactone resin singly or together with at least one other component as the components of the biodegradable net is subjected to a radiation irradiation treatment. The gel fraction of the lactone resin is 0.01-90%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-275987

(43)公開日 平成11年(1999)10月12日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
A 0 1 G 13/02	Z A B	A 0 1 G 13/02
13/00	3 0 2	13/00
C 0 8 G 63/08		C 0 8 G 63/08
63/16		63/16
C 0 8 J 5/00	C F J	C 0 8 J 5/00
		C F J

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-103394

(22)出願日 平成10年(1998)3月31日

(71)出願人 000004097
日本原子力研究所
東京都千代田区内幸町2丁目2番2号

(71)出願人 000002901
ダイセル化学工業株式会社
大阪府堺市鉄砲町1番地

(72)発明者 吉井 文男
群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力
研究所高崎研究所内

(72)発明者 幕内 恵三
群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力
研究所高崎研究所内

(74)代理人 弁理士 三浦 良和

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 生分解性ネット

(57)【要約】

【課題】 成形性、耐熱性等の物性と生分解性が改良され、農業用、漁業用、土木用、園芸用、果樹クッション用、日常生活品又は医療品用に使用されるネットを提供すること。

【解決手段】 ラクトン樹脂(a)単独もしくはラクトン樹脂(a)と他の生分解性樹脂(b)とからなるラクトン含有樹脂(c)、又は該ラクトン含有樹脂(c)と樹脂添加剤(d)とからなるラクトン含有樹脂組成物(e)を成形してなる生分解性ネットであって、該生分解性ネットの構成成分ラクトン樹脂は単独で又は他の少なくとも1の構成成分と共に放射線照射処理がされたものであることを特徴とする生分解性ネット。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ラクトン樹脂 (a) 単独もしくはラクトン樹脂 (a) と他の生分解性樹脂 (b) とからなるラクトン含有樹脂 (c)、又は該ラクトン含有樹脂 (c) と樹脂添加剤 (d) からなるラクトン含有樹脂組成物

(e) を成形してなる生分解性ネットであって、該生分解性ネットの構成成分ラクトン樹脂は単独又は他の少なくとも 1 の構成成分と共に放射線照射処理がされたものであることを特徴とする生分解性ネット。

【請求項 2】 ラクトン樹脂 (a) が、 ϵ -カプロラクトン、4-メチルカプロラクトン、3, 5, 5-トリメチルカプロラクトン、3, 3, 5-トリメチルカプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、エナントラクトンの単独重合体又はこれらの 2 種以上のモノマーの共重合体、これらの単独又は共重合体の混合物である請求項 1 に記載の生分解性ネット。

【請求項 3】 放射線照射処理されたラクトン樹脂のゲル分率が 0. 0 1 ~ 9 0 % である請求項 1 ~ 2 のいずれかに記載の生分解性ネット。

【請求項 4】 他の生分解性樹脂が、合成及び／又は天然高分子である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の生分解性ネット。

【請求項 5】 合成高分子が、脂肪族ポリエステル、生分解性セルロースエステル、ポリペプチド、ポリビニルアルコール、又はこれらの混合物からなる請求項 4 に記載の生分解性ネット。

【請求項 6】 天然高分子が、澱粉、セルロース、紙、パルプ、綿、麻、毛、絹、カラギーナン、キチン・キトサン質、天然直鎖状ポリエステル系樹脂、又はこれらの混合物からなる請求項 4 に記載の生分解性ネット。

【請求項 7】 樹脂添加剤が可塑剤、熱安定剤、滑剤、酸化防止剤、紫外線安定剤、帯電防止剤、難燃剤、流滴剤、抗菌剤、防臭剤、充填材、着色剤又はこれらの混合物である請求項 1 に記載の生分解性ネット。

【請求項 8】 シート状に成形され、シートが多数の孔を有することを特徴とする請求項 1 に記載の生分解性ネット。

【請求項 9】 繊維に成形され、該繊維をネットの縦及び／又は横糸に使用して得られることを特徴とする請求項 1 に記載の生分解性ネット。

【請求項 10】 テープに成形され、該テープをネットの縦及び／又は横に使用して得られることを特徴とする請求項 1 に記載の生分解性ネット。

【請求項 11】 農業用、漁業用、土木用、園芸用、果樹クッション用、日用生活品又は医療品用に使用される請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の生分解性ネット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、放射線処理したラ

クトン樹脂を含む生分解性樹脂からなる生分解性ネットに関するものであり、該生分解性ネットは成形性、耐熱性等の物性と生分解性が改良される。

【0002】

【従来の技術】従来、植物生育用ネット等の農業用ネット、漁網等の漁業用ネット、地盤補強等の土木用ネット等に用いられているネットは、ナイロン、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル等の樹脂が使用されている。ネットには、上記樹脂からなる繊維又は繊維束を縦糸及び横糸に使用して織った物や、テープを織った物や、シートや不織布を孔をあけてネット状にした物などがある。このような樹脂から製造されたネットは、田畑、湖沼、海、土壌、河川等自然界に設置されて使用されるが、使い捨てにされて、動植物や自然環境に被害を与えたり、回収して廃棄される場合にも、ゴミの量を増すうえに、埋設すると半永久的に地中に残留し、投棄された場合は景観を損なうという問題を生じている。

これまで、樹脂を使用して自然環境下で分解する生分解性ネットは存在しなかった。そこで、これらの問題を解決するために、近年、生分解性樹脂が注目されている。ここに生分解性樹脂とは、材料としての使用時には汎用のプラスチックとはほぼ同等の物性を持つが、廃棄後、土上、土壌中、堆肥中、活性汚泥中、水中等の自然環境下においては速やかにバクテリアやカビ等の微生物により生化学的に、又は温度、湿度、光等の自然条件により、分解、資化される高分子をいい、微細に分解され、ものによっては最終的には二酸化炭素と水になる。

【0003】従来、生分解性樹脂としては上記諸要求を満足させるために、ポリ- ϵ -カプロラクトン、ポリヒドロキシブチレート／ポリヒドロキシバリレート共重合体、ポリ乳酸等の脂肪族ポリエステル系生分解性樹脂の他、澱粉-EVOH (エチレン-ビニルアルコール共重合体) 系樹脂、EVOH 系樹脂-脂肪族ポリエステル系樹脂、脂肪族ポリエステル系樹脂-ポリオレフィン系樹脂等のブレンド系の樹脂組成物が知られており、これらの樹脂又は樹脂組成物はフィルム等の形状に成形されて実用に供されているが、生分解性ネットとして要求される物性、廃棄後に要求される生化学的分解性等の他、製造時に要求される成形性においてバランスの採れたものは未だ提案されていない。

【0004】特開平 8 - 1 8 8 7 0 6 号公報には、生分解性樹脂であるポリ- ϵ -カプロラクトン (以下、PCL と略称することがある) 8 0 ~ 1 0 0 重量%と、生物によって産出される生分解性直鎖状ポリエステル系樹脂 2 0 ~ 0 重量%との混合物 1 0 0 重量部に対して滑剤 0. 3 ~ 0. 8 重量部を配合してなる組成物を成形して得られた生分解性プラスチックシートが開示されているが、シート成形時の機械的強度に問題があり、シートを量産することは困難であるばかりか、該シートは生ゴミと共にコンポスト化装置に投入しても袋の生化学的分解

に100日もかかるので、分解速度は十分速いとは言えない。したがって、このようなシートからテープを得て、該テープを使用してネットを製造することには、加工上の問題、使用時の物性、分解性の点で問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、生分解性ネットの成形性、使用時の物性、廃棄後の生化学的分解性等の点においてバランスのとれた、生分解性ネットを提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者はかかる目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の条件下に放射線処理をしたポリカプロラク톤を代表例とするラクトン樹脂と脂肪族ポリエステル樹脂に、滑剤、可塑剤、熱安定剤等を添加することにより、フィルムの成形性、フィルム物性、廃棄後の生分解性等の点においてバランスの取れた生分解性ネットが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち本発明の第1は、ラクトン樹脂

(a) 単独もしくはラクトン樹脂(a)と他の生分解性樹脂(b)とからなるラクトン含有樹脂(c)、又は該ラクトン含有樹脂(c)と樹脂添加剤(d)からなるラクトン含有樹脂組成物(e)を成形してなる生分解性ネットであって、該生分解性ネットの構成成分ラクトン樹脂は単独で又は他の少なくとも1の構成成分と共に放射線照射処理がされたものであることを特徴とする生分解性ネットを提供する。本発明の第2は、ラクトン樹脂(a)が、 ϵ -カプロラクトン、4-メチルカプロラクトン、3, 5, 5-トリメチルカプロラクトン、3, 3, 5-トリメチルカプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、エナントラクトンの単独重合体又はこれらの2種以上のモノマーの共重合体、これらの単独又は共重合体の混合物である本発明の第1に記載の生分解性ネットを提供する。本発明の第3は、放射線照射処理されたラクトン樹脂のゲル分率が0.01~90%である本発明の第1~2のいずれかに記載の生分解性ネットを提供する。本発明の第4は、他の生分解性樹脂が、合成及び/又は天然高分子である本発明の第1~3のいずれかに記載の生分解性ネットを提供する。本発明の第5は、合成高分子が、脂肪族ポリエステル、生分解性セルロースエステル、ポリペプチド、ポリビニルアルコール、又はこれらの混合物からなる本発明の第4に記載の生分解性ネットを提供する。本発明の第6は、天然高分子が、澱粉、セルロース、紙、パルプ、綿、麻、毛、絹、カラギーナン、キチン・キトサン質、天然直鎖状ポリエステル系樹脂、又はこれらの混合物からなる本発明の第4に記載の生分解性ネットを提供する。本発明の第7は、樹脂添加剤が可塑剤、熱安定剤、滑剤、酸化防止剤、紫外線安定剤、帯電防止剤、難燃剤、流滴剤、抗菌剤、防臭剤、充填材、着

色剤又はこれらの混合物である本発明の第1に記載の生分解性ネットを提供する。本発明の第8は、シート状に成形され、シートが多数の孔を有することを特徴とする本発明の第1に記載の生分解性ネットを提供する。本発明の第9は、繊維に成形され、該繊維をネットの縦及び/又は横糸に使用して得られることを特徴とする本発明の第1に記載の生分解性ネットを提供する。本発明の第10は、テープに成形され、該テープをネットの縦及び/又は横に使用して得られることを特徴とする本発明の第1に記載の生分解性ネットを提供する。本発明の第11は、農業用、漁業用、土木用、園芸用、果樹クッション用、日常生活品又は医療品用に使用される本発明の第1~10のいずれかに記載の生分解性ネットを提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明について具体的に説明する。本発明に使用されるラクトン樹脂は、 ϵ -カプロラクトン、4-メチルカプロラクトン、3, 5, 5-トリメチルカプロラクトン、3, 3, 5-トリメチルカプロラクトンなどの各種メチル化カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、エナントラクトンの単独重合体又はこれらの2種以上のモノマーの共重合体、これらの単独又は共重合体の混合物が挙げられる。特に常温で軟化しないものが好ましく、この観点から高分子量であって融点が60℃以上の、安定した性能が得やすいポリ- ϵ -カプロラクトンが好適である。ラクトン樹脂は、ラクトンモノマーとラクトンモノマー以外のモノマーと共重合されてもよく、例えば、乳酸、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシ酪酸等の脂肪族ヒドロキシカルボン酸；後述する脂肪族ポリエステルで例示される脂肪族ジオール及び脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。

【0009】以下、本発明に係るラクトン樹脂をその代表例であるポリカプロラクトンを用いて説明する。放射線未照射のポリカプロラクトンとしては、数平均分子量が10,000~1,000,000が好ましいが、効率的な橋かけの点で100,000~500,000のものが特に好ましい。上記分子量のポリカプロラク톤はJISK6726の規定による相対粘度1.15~2.80を有するものであり、特に好ましくは1.50~2.80を有するものである。

【0010】本発明に用いられるラクトン含有樹脂(c)は、ラクトン樹脂(a)単独又はラクトン樹脂(a)と他の生分解性樹脂(b)との混合物である。上記他の生分解性樹脂としては、合成及び/又は天然高分子が使用される。合成高分子としては、脂肪族ポリエステル、ポリアミド、ポリアミドエステル、生分解性セルロースエステル、ポリペプチド、ポリビニルアルコール、又はこれらの混合物が挙げられる。上記合成脂肪族ポリエステル樹脂としては、ラクトン樹脂以外のポリエ

ステル樹脂であり、縮合重合系で得られた脂肪族ポリエステル樹脂である。以下、合成脂肪族ポリエステル樹脂を、単に、脂肪族ポリエステル樹脂と略称し、天然に産出されるもの場合にはその旨明記する。脂肪族ポリエステル樹脂としては、合成ポリ乳酸、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート等の生分解性のポリエステル樹脂（このような樹脂としては、昭和高分子株式会社の特許第233956号に代表される低分子量脂肪族ジカルボン酸と低分子量脂肪族ジオールより合成されるポリエステル樹脂を例示することができる）、特開平9-235360号、同9-233956号各公報記載の三元共重合体の脂肪族ポリエステル、特開平7-177826号公報記載の乳酸とヒドロキシカルボン酸共重合体等が挙げられる。脂肪族ポリエステル樹脂は、低分子量の脂肪族ポリエステルにヘキサメチレンジイソシアネートのような脂肪族イソシアネートを添加、反応させてウレタン結合により高分子量化したものでよい。生分解性セルロースエステルとしては、酢酸セルロース、セルロースブチレート、セルロースプロピオネート等の有機酸エステル；硝酸セルロース、硫酸セルロース、リン酸セルロース等の無機酸エステル；セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレート、硝酸酢酸セルロース等の混成エステルが例示できる。これらのセルロースエステルは、単独で又は二種以上混合して使用できる。これらのセルロースエステルのうち有機酸エステル、特に酢酸セルロースが好ましい。また、ポリベプチドとしては、ポリメチルグルタミン酸等のポリアミノ酸及びポリアミドエステル等が例示できる。ポリアミドエステルとしては、 ϵ -カプロラクトンと ϵ -カプロラクタムより合成される樹脂等が挙げられる。合成高分子としては、例えば脂肪族ポリエステル樹脂を例にすると、GPCによる標準ポリスチレン換算で数平均分子量が20,000以上200,000以下、好ましくは40,000以上のものが使用できる。

【0011】天然高分子としては、澱粉、セルロース、紙、パルプ、綿、麻、毛、絹、皮革、カラギーナン、キチン・キトサン質、天然直鎖状ポリエステル系樹脂、又はこれらの混合物が挙げられる。上記澱粉としては、生澱粉、加工澱粉及びこれらの混合物が挙げられる。生澱粉としてはトウモロコシ澱粉、馬鈴薯澱粉、甘藷澱粉、コムギ澱粉、キャッサバ澱粉、サゴ澱粉、タビオカ澱粉、コメ澱粉、マメ澱粉、クズ澱粉、ワラビ澱粉、ハス澱粉、ヒシ澱粉等が挙げられ、加工澱粉としては、物理的変性澱粉（ α -澱粉、分別アミロース、湿熱処理澱粉等）、酵素変性澱粉（加水分解デキストリン、酵素分解デキストリン、アミロース等）、化学分解変性澱粉（酸処理澱粉、次亜塩素酸酸化澱粉、ジアルデヒド澱粉等）、化学変性澱粉誘導体（エステル化澱粉、エーテル化澱粉、カチオン化澱粉、架橋澱粉等）などが挙げられる。上記の中、エステル化澱粉としては、酢酸エステル

化澱粉、コハク酸エステル化澱粉、硝酸エステル化澱粉、リン酸エステル化澱粉、尿素リン酸エステル化澱粉、キサントゲン酸エステル化澱粉、アセト酢酸エステル化澱粉など；エーテル化澱粉としては、アリルエーテル化澱粉、メチルエーテル化澱粉、カルボキシメチルエーテル化澱粉、ヒドロキシエチルエーテル化澱粉、ヒドロキシプロピルエーテル化澱粉など；カチオン化澱粉としては、澱粉と2-ジエチルアミノエチルクロライドの反応物、澱粉と2,3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドの反応物など；架橋澱粉としては、ホルムアルデヒド架橋澱粉、エピクロロヒドリン架橋澱粉、リン酸架橋澱粉、アクロレイン架橋澱粉などが挙げられる。

【0012】本発明において、ラクトン含有樹脂組成物はラクトン含有樹脂(c)及び樹脂添加剤(d)からなる。樹脂添加剤としては可塑剤、熱安定剤、滑剤、ブロッキング防止剤、核剤、光分解剤、生分解促進剤、酸化防止剤、紫外線安定剤、帯電防止剤、難燃剤、流滴剤、抗菌剤、防臭剤、充填材、着色剤又はこれらの混合物が挙げられる。

【0013】可塑剤としては、脂肪族二塩基酸エステル、フタル酸エステル、ヒドロキシ多価カルボン酸エステル、ポリエステル系可塑剤、脂肪酸エステル、エポキシ系可塑剤、又はこれらの混合物が例示される。具体的には、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DOP)、フタル酸ジブチル(DBP)、フタル酸ジイソデシル(DIDP)等のフタル酸エステル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル(DOA)、アジピン酸ジイソデシル(DIDA)等のアジピン酸エステル、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル(DOZ)等のアゼライン酸エステル、アセチルクエン酸トリ-2-エチルヘキシル、アセチルクエン酸トリブチル等のヒドロキシ多価カルボン酸エステル、ポリプロピレングリコールアジピン酸エステル等のポリエステル系可塑剤であり、これらは一種または二種以上の混合物で用いられる。これら可塑剤の添加量としては、用途によって異なるが、一般にはラクトン含有樹脂(c)100重量部に対して、3~30重量部の範囲が好ましい。(シートであると、5~15重量部の範囲が好ましい。)3重量部未満であると、破断伸びや衝撃強度が低くなり、また30重量部を超えると、破断強度や衝撃強度の低下をまねく場合がある。

【0014】本発明で用いる熱安定剤としては、脂肪族カルボン酸塩がある。脂肪族カルボン酸としては、特に脂肪族ヒドロキシカルボン酸が好ましい。脂肪族ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、ヒドロキシ酪酸等の天然に存在するものが好ましい。塩としては、ナトリウム、カルシウム、アルミニウム、バリウム、マグネシウム、マンガン、鉄、亜鉛、鉛、銀、銅等の塩が挙げられる。これらは、一種または二種以上の混合物として用いることができる。添加量としては、ラクトン含有樹脂

(c) 100重量部に対して、0.5～10重量部の範囲である。上記範囲で熱安定剤を用いると、衝撃強度（アイゾット衝撃値）が向上し、破断伸び、破断強度、衝撃強度のばらつきが小さくなる効果がある。

【0015】本発明で用いる滑剤としては、内部滑剤、外部滑剤として一般に用いられるものが使用可能である。たとえば、脂肪酸エステル、炭化水素樹脂、パラフィン、高級脂肪酸、オキシ脂肪酸、脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド、脂肪酸ケトン、脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステル、脂肪酸ポリグリコールエステル、脂肪酸アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、ポリクリセロール、金属石鹸、変性シリコンまたはこれらの混合物が挙げられる。好ましくは、脂肪酸エステル、炭化水素樹脂等が挙げられる。滑剤を選択する場合には、ラクトン樹脂やその他の生分解性樹脂の融点に応じて、その融点以下の滑剤を選択する必要がある。例えば、脂肪酸ポリエステル樹脂の融点を考慮して、脂肪酸アミドとしては160℃以下の脂肪酸アミドが選ばれる。配合量は、シートを例にとると、ラクトン含有樹脂(c) 100重量部に対し、滑剤を0.05～5重量部を添加する。0.05重量部未満であると効果が充分でなく、5重量部を超えると物性も低下する。環境汚染を防止する観点から、安全性が高く、且つFDA（米国食品医薬品局）に登録されているエチレンビスステアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミドが好ましい。

【0016】上記光分解促進剤としては、例えば、ベンゾイン類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンゾフェノン、4,4-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノンなどのベンゾフェノンとその誘導体；アセトフェノン、 α 、 α -ジエトキシアセトフェノンなどのアセトフェノンとその誘導体；キノン類；チオキサントン類；フタロシアニンなどの光励起剤、アナターゼ型酸化チタン、エチレン-酸化炭素共重合体、芳香族ケトンと金属塩との増感剤などが例示される。これらの光分解促進剤は、1種又は2種以上併用できる。

【0017】上記生分解促進剤には、例えば、オキソ酸（例えば、グリコール酸、乳酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、などの炭素数2～6程度のオキソ酸）、飽和ジカルボン酸（例えば、修酸、マロン酸、コハク酸、無水コハク酸、グルタル酸、などの炭素数2～6程度の低級飽和ジカルボン酸など）などの有機酸；これらの有機酸と炭素数1～4程度のアルコールとの低級アルキルエステルが含まれる。好ましい生分解促進剤には、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの炭素数2～6程度の有機酸、及び椰子殻活性炭等が含まれる。これらの生分解促進剤は1種又は2種以上併用できる。

【0018】本発明では、ラクトン含有樹脂(c)を構成する少なくともラクトン樹脂(a)は所定の放射線照

射処理がされたものである。本発明で、「構成成分ラクトン樹脂は単独で又は他の少なくとも1の構成成分と共に放射線照射処理がされたものである」とは、ラクトン樹脂(a)単独の状態、ラクトン樹脂(a)と他の生分解性樹脂(b)との混合物の状態、ラクトン含有樹脂(c)に少なくとも一つの樹脂添加剤(d)を配合した状態で、成形前、成形中、又は成形後に照射されることを意味する。従って本発明では、予めラクトン樹脂単独に所定の放射線照射処理をし、これに合成脂肪酸ポリエステル樹脂を混合したり、さらに例えば脂肪酸アミド等を添加して得られる樹脂組成物の他、ラクトン樹脂と合成脂肪酸ポリエステル樹脂又は脂肪酸アミドを混合して同様の放射線照射処理をした後に残成分を混合して得られる樹脂組成物、ラクトン樹脂、合成脂肪酸ポリエステル樹脂及び脂肪酸アミドを混合して上記放射線照射処理をして得られる樹脂組成物も使用できる。更にこの三成分が混合された状態で放射線照射処理がされてなる態様としては、成形用ベレット製造時の組成物（例えばベレット製造のためのストランド等）に照射する態様も、成形品に照射する態様も含まれる。また、初めに低線量で照射し、後の段階で高線量で照射する態様も含まれ、例えばベレット段階ではゲル分率0.01～10%、好ましくは0.05～1.0%になるように照射し、成形中又は成形後1～90%、好ましくは10～90%になるように照射することができる。ゲル分率が0.01～10%、好ましくは0.05～5.0%になるように照射することにより、橋かけが生じて融点が高くなり、引張強度、引裂強度が向上し、金型からの離型性、ロール付着が低下し、透明性が高くなる。また、初めに低線量で照射し、後の段階で高線量で照射する態様も含まれ、例えばベレット段階ではゲル分率0.01～10%、好ましくは0.05～5.0%になるように照射し、成形中又は成形後5～90%、好ましくは10～90%になるように照射することができる。これにより、未照射のものよりも熔融粘度が高くなるので、より高温で形状を保持して再度照射することができて、橋かけが高い確率で起こり、耐熱性が向上する。

【0019】本発明に係る放射線照射処理に使用される放射線源としては、 α 線、 β 線、 γ 線、X線、電子線、紫外線等を使用することができるが、コバルト60からの γ 線、電子線、X線がより好ましく、中でも γ 線、電子加速器の使用による電子線照射処理が高分子材料の橋かけ構造導入には最も便利である。

【0020】照射量は、高分子材料の橋かけ構造導入の目安になるラクトン樹脂のゲル分率を一つの尺度として決められる。成形前のラクトン樹脂に照射する場合には、成形性を考慮すると、ゲル分率が0.05～10%であり、例えばフィルムでは0.1～1%程度が好ましい。成形品に照射する場合には、ラクトン樹脂のゲル分率は90%程度まで高くすることができる。ゲル分率は

10%以上にする場合、橋かけは高分子材料の非結晶領域を中心にして起こるため、室温付近での照射処理では例えば200kGyといった大線量を要し、融点近傍での処理では多数のボイドが発生して強度を低下させる傾向を有する。従って、このような場合には、ラクトン樹脂を融点（ポリカプロラクトンでは60℃）以上で融解後結晶化に至らない温度（ポリカプロラクトンでは50～35℃）まで冷却した状態で行われる。この状態で上記処理をすることにより、低い線量で極めて高いゲル分率のものが得られる。上記のごとく放射線照射処理条件の1として「融解後結晶化に至らない状態」なる条件を特定したが、ここに言う「結晶化に至らない状態」とは、正確には特定できなが、架橋が非結晶部で起こるため、非結晶状態であることが優位である状態をいう。室温状態におけるよりも結晶化度が低ければ、それに応じた照射効果はある。なお、ラクトン樹脂単独での処理ではなくて、他の成分とからなる前記種々の組成物での処理の場合においても上記ラクトン樹脂成分の熔融状態のみを考慮すれば充分である。

【0021】本発明におけるラクトン樹脂の放射線処理の効果について観察した結果、架橋度合いについてゲル分率及びMIを測定したところ、放射線照射線量が10kGyに達した時点で効果が出始め、ゲル分率は100kGyで急激な立ち上がりが見られ、MIは60kGyで更に低下し、それ以上の線量では安定する傾向が見られる。生分解性については、汚泥中での測定をしたところ、放射線照射線量が高いほど分解率は向上するほか、4～5日間の浸漬で生分解が開始され、約10日後に分解率50%の結果が得られた。その他、機械的特性（引張強度、引張伸度、引裂強度、衝撃強度）、ニップロールに対するフィルムのアンチブロッキング性等の向上も見られた。

【0022】本発明において、ラクトン含有樹脂又はラクトン含有樹脂組成物を成形して各種成形品を得ることができる。成形はベレット、板、バリソン等のブリフォームへの1次成形、それらを孔あきシート状ネット、フィルム、テープ、繊維、不織布等に2次成形することができる。シートは成形後孔をあけても、孔あきシートに成形してネットとしてもよい。繊維またはそれからの糸、繊維束、撚り繊維、ロープ等を縦糸、横糸等を使用してネットにしたり、テープを縦、横に使用してネットにしたり、不織布を孔をあけて孔あき不織布ネットにしたり、不織布を解繊してネットにしたりしてもよい。繊維やテープは織ったり、編んだりしてネットを製造することができる。また、上記の生分解性樹脂の発泡体を使用して発泡体材質の生分解性ネットにすることもできる。ネットは、目開きに関しては用途によって決まり、0.001mmから10cmまで種々のものがあり、またネットは一重であっても、多重であってもよく、またネットは不織布等と積層されてもよい。このような生分

解性ネットは、そのまま又は更に加工して農業用、漁業用、土木用、園芸用、果樹クッション用又は日用生活用品、医療品用特に、おむつ用品、生理用品、包帯等に使用できる。成形法としては押出成形、射出成形、ブロー成形、カレンダー成形、圧縮成型、トランスファー成形、熱成形、流動成形、積層成形、発泡成形、発泡解繊成形、紡糸等が可能である。

【0023】地盤補強を目的とする土木用メッシュシートは、繊維又は繊維束の太さは1.000～200.000デニールが好ましい。また、ネットのメッシュは0.1～50mmである。このような繊維等を使用することにより1t/m以上の引張特性を持ったネットが得られる。土木用メッシュシートは、法面等の地盤を覆うように設置してもよいし、土砂をネットの袋に入れて使用することもできる。

【0024】植栽（又は植生）用ネットとしては、繊維又は繊維束の太さは100～10.000デニールが好ましい。また、ネットのメッシュは0.1～100mmである。ネットには、培養土、土砂、種子、球根、苗等と共に肥料、成長促進剤、農業用薬品等を入れて使用することができるし、そのまま、田畑、緑化用地盤に施設することもできる。植栽用ネットとしては、また、孔の設けられたシートを使用することができる。

【0025】医療用ネットとしては、ガーゼ、包帯、マスク等である。

【0026】おむつ用あるいは生理用品等を使用するネットとしては、繊維又は繊維束の太さは10～1.000デニールが好ましい。また、ネットのメッシュは0.01～10mmである。ネットは、また、不織布からできていてもよいし、発泡解繊したものをネットとして使用することもできる。

【0027】園芸用ネットは、花、茶、果実、野菜等の栽培時に日照調節、野鳥による被害防止等のためにそれらにかぶせて使用される。

【0028】果樹用ネットは、短繊維を縦横に並べて溶着したもの（一体成形でもよい）でミカン等を入れて店頭に並べるために使用するネット、あるいは発泡体を縦横に並べて溶着したもの（一体成形でもよい）でリング等を箱詰めする時のクッション用使用するネットである。

【0029】漁業用ネットは、引き網、底引き網、刺網、張り網のほか、たも等のような柄の付いた網等である。

【0030】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。なお、実施例中「%」及び「部」とあるのは、特に断りのない限り重量基準を表す。メルトインデックス（MI）は190℃における2160g荷重の時の流動特性を示す値である。先ず、本発明に係るラクトン樹脂

10

20

30

40

50

のポリカプロラク톤の放射線照射処理効果についての前述の説明に加え、参考例を用いてより具体的に説明する。

【0031】（参考例1）ポリカプロラク톤のペレット（メルトインデックス2.57g/10分）を融点以上に加熱したのち50℃に冷却し、非晶状態にある内に放射線として電子線を60kGyおよび160kGy照射したところ、得られた処理ペレットのメルトインデックスはそれぞれ0.05g/10分（後記ゲル分率60%）および0.03g/10分（ゲル分率80%）であった。該未処理ペレットおよび処理ペレットを都市下水汚泥環境下にて、JIS K6950に準じた25℃、4週間の生分解性試験に供した。その結果、未照射処理品の分解率が55%であったのに対し、照射処理品はそれぞれ86.2%、77.2%であった。更に照射処理品を200℃のホットプレスでシート状にし、粉碎した試料について同様に生分解性試験を行った。その結果、分解率はそれぞれ87.0%、87.8%であった。照射線種を電子線からγ線に変えて行い、同様の試験結果を得た。

【0032】（参考例2）参考例1で使用したポリカプロラク톤に電子線の照射量を15kGyとして常温で照射した。処理ペレット（メルトインデックスは1.0g/10分、ゲル分率0.2%）を40mmφのTダイを設けた押出機（樹脂温度150℃）で押し出し、厚さ約270μmのシートを得た。得られたシートについて、常温で、引裂試験、JIS K7211に準拠した耐衝撃強度試験およびJIS K6782に準じた引張試験を行い、同様にシート化した未照射処理品の試験結果と比較した。その結果、未照射処理品、照射処理品の順に、引張強度（MD：縦方向）は260、280kgf・cm、同横方向（TD）は210、230kgf・cm、引張伸び（MD）は1130、1240%、同TDは1130、1160%、引裂強度（MD）は160、270gf、同TDは190、450gf、耐衝撃強度試験は23.8、25.2kgf・cmとそれぞれ向上した。

【0033】（参考例3）参考例1で使用したポリカプロラク톤に常温で、電子線を10、20、40、100kGy照射してMIとゲル分率（%）の変化を測定し、それぞれ順番に下記の値を得た。

電子線照射量（kGy）： 0、10、20、40、100

MI（g/10min）：2.6、1.0、0.5、0.1、0.08

ゲル分率（%）：0、0.1、0.2、0.3、23.7

【0034】なお、参考例1～3において、ポリカプロラク톤に生分解性樹脂バイオノーレを添加したものについて照射を検討したが、本質的には変わりなかった。

【0035】参考例3で20kGy照射カプロラク톤から得られたシートを10cm平方にカットしたサンプ

ルを70℃の温水に浸漬し収縮率を測定した。この結果、未照射カプロラク톤から得られたシートでは溶融してしまっていたが、20kGy照射シートは溶融することなく、MD方向に60%TD方向に30%収縮した。

【0036】（生分解性樹脂組成物の調製）

〔調製例1〕ポリカプロラク톤（ダイセル化学工業（株）製、商品名ブラクセルH7、数平均分子量 1.28×10^5 ）のペレット10gを1.5cm径のガラスアンプルに入れ、それを真空ラインに連結して空気を除去してから熔封した。この試料を80℃のオーブン中で完全融解した後、予め45℃に調節しておいた金属ブロックに差し込み、コバルト60からのγ線により線量率10kGy/hrで100kGy照射した。照射後はガラスアンプルを開封し、1.5cm径の円柱状PCLを取り出した。これから厚み約5mmの薄板を切り出し、200メッシュのステンレス金網に包み、アセトンに24時間浸漬し、ゲル分率（不溶分の割合であり、橋かけ度を表す。）を次式により求めたところ、70%であった。

$$\text{ゲル分率 (\%)} = (W_2 / W_1) \times 100$$

（ここで、 W_1 は浸漬前のPCLの乾燥重量を表し、 W_2 は浸漬後の不溶分乾燥重量を表す。）

更に、耐熱性を調べるために2～3mm厚みにスライスしたPCLを200℃の熱プレスによりフィルム状に圧縮成形したが、得られたフィルムは極めて透明性に優れたものであった。耐熱性は高温引張試験機を使って、引張速度100mm/min、120℃の条件で引張強度と破断点伸びを求めた。結果は第1表に示す。前記照射と同程度のゲル分率となるよう調節した照射処理工程を経たポリカプロラク톤40部、ポリ1、4-ブタンジオール-コハク酸エステル60部、流動パラフィン0.5部及びステアリン酸アミド1部を2軸スクリータイプのベント式押出機（40mm径）に入れ、ダイス温度180℃で押出して樹脂組成物のペレットを得た。この樹脂組成物のMIは0.1g/10minであった。

【0037】〔調製例2〕γ線により150kGyの線量で照射を行った以外は調製例1に記載の照射処理工程と同様の工程を経たポリカプロラク톤のゲル分率

（%）は82%であった。更に耐熱性の試験を調製例1

記載の方法で行い、その結果を第1表に示した。上記照射処理工程を経たポリカプロラク톤40部、ポリ1、4-ブタンジオール-コハク酸エステル60部、流動パラフィン0.5部、ステアリン酸アミド0.8部及び微粉末シリカ（日本アエロジル社製「アエロジル#200」）0.8部を用いて調製例1と同様に樹脂組成物のペレットを得た。この樹脂組成物のMIは0.09g/10minであった。

【0038】〔調製例3〕調製例2に記載の照射処理工程と同様の工程を経たポリカプロラク톤40部、ポリ1、4-ブタンジオール-コハク酸エステル60部、流

動パラフィン0.5部、ステアリン酸アミド0.5部及び微粉末シリカ（同上のアエロジル#200）0.5部用いて調製例1と同様に樹脂組成物のペレットを得た。この樹脂組成物のMIは0.09g/10minであった。

【0039】〔調製例4〕調製例2に記載の照射処理工程と同様の工程を経たポリカプロラクトン40部、ポリ1,4-ブタンジオール-コハク酸エステル60部、流動パラフィン0.5部、ステアリン酸アミド0.5部、微粉末シリカ（同上のアエロジル#200）0.5部及び

10 トウモロコシ澱粉50部用いて調製例1と同様に樹脂組成物のペレットを得た。この樹脂組成物のMIは0.09g/10minであった。
【0040】〔比較調製例1〕未照射ポリカプロラクトン40部（耐熱性の試験結果を表1に示す。）、ポリ1,4-ブタンジオール-コハク酸エステル60部、流動パラフィン0.5部、ステアリン酸アミド0.8部、*

第1表

	線量 (kGy)	ゲル分率 (%)	強度 (MPa)	伸び (%)	ヘイズ値 (%)
調製例1	100	70	2	550	15
調製例2	150	82	3	470	10
比較調製例1	0	0	0	0	90

* 微粉末シリカ（日本アエロジル社製「アエロジル#200」）0.8部を用いて調製例1と同様に樹脂組成物のペレットを得た。この樹脂組成物のメルトインデックスは3.9g/10分であった。

【0041】〔実施例〕調製例1～4、比較調製例1でそれぞれ調製した樹脂組成物のペレットを用いてTダイ押出成形器により縦延伸倍率5倍でテープを成形した。テープを縦横に並べて熱融着してネットにし、土建用袋に使用する。調製例1～4のペレットを用いたテープは成形性、強度、分解性の点でバランスが取れていた。

【0042】

【発明の効果】本発明によれば、耐熱性、生分解性が向上し、生分解性ネットの成形性、使用時の物性、廃棄後の生化学的分解性等の点においてバランスのとれた、生分解性ネットが得られる。

【表1】

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[°]

C08L 67/04

93/00

E02D 17/20

識別記号

103

FI

C08L 67/04

93/00

E02D 17/20

103A

(72)発明者 三友 宏志

群馬県桐生市天神町1丁目5番1号 群馬大学工学部内

(72)発明者 ダルマワン・ダルウィス

群馬県桐生市天神町1丁目5番1号 群馬大学工学部内

(72)発明者 村上 禎

千葉県松戸市新松戸南1-323